

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-008747

(43)Date of publication of application : 13.01.1992

(51)Int.Cl.

C08L 27/06

C08K 5/14

(21)Application number : 02-111338

(71)Applicant : KYODO YAKUHIN KK

(22)Date of filing : 26.04.1990

(72)Inventor : TANAKA YOSHITAKA
NISHIJIMA KEIJI
KANO TOSHIO
SUZUKI KISABURO
OSADA MINORU
INOMATA JINSUKE

(54) THERMALLY STABLE VINYL CHLORIDE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition stable to the high-temperature thermal hysteresis during its molding processing by incorporating a vinyl chloride resin with a perchloric acid-including hydrotalcite-like compound.

CONSTITUTION: The objective composition can be obtained by incorporating (A) vinyl chloride homopolymer, a copolymer consisting mainly of vinyl chloride or a blend thereof with (B) a perchloric acid-including hydrotalcite-like compound prepared, for example, by dripping into a mixed aqueous solution of aluminum perchlorate and magnesium perchlorate a double molar aqueous sodium hydroxide solution followed by agitation to adjust the pH value of the reaction fluid to 10-10.2, and then by filtration, washing with water and drying at 70° C of the resultant crystal, and, if needed, (C) ingredients such as stabilizer (e.g. zinc caprylate, epoxy compound, polyhydric alcohol, organic phosphorous ester), plasticizer, higher fatty acid (ester) and/or lubricant.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-8747

⑬ Int. Cl.⁵

C 08 L 27/06
C 08 K 5/14

識別記号

LFT
KHB

庁内整理番号

8416-4J
7167-4J

⑭ 公開 平成4年(1992)1月13日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 熱に安定なる塩化ビニル樹脂組成物

⑯ 特 願 平2-111338

⑰ 出 願 平2(1990)4月26日

⑱ 発 明 者	田 中 淑 喬	神奈川県相模原市栄町14-12
⑱ 発 明 者	西 島 敬 二	東京都世田谷区宇奈根3-2-19
⑱ 発 明 者	加 納 俊 雄	神奈川県相模原市東大沼3-4-6
⑱ 発 明 者	鈴 木 喜 三 郎	神奈川県相模原市大野台3-4-13
⑱ 発 明 者	長 田 稔	神奈川県相模原市南台5-2-35-6
⑱ 発 明 者	猪 俣 仁 助	神奈川県海老名市国分寺台2-3-24
⑰ 出 願 人	共同薬品株式会社	東京都世田谷区経堂5-38-5番地

明 細 書

発明の名称

1. 特許の名称

熱に安定なる塩化ビニル樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

塩化ビニル樹脂に過塩素酸アルミニウムと過塩素酸マグネシウムの混合水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を滴下し反応させたものを浮取り乾燥して成る過塩素酸内鹽ハイドロタルサイト様化合物を添加することを特徴とした熱に安定なる塩化ビニル樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、塩化ビニル樹脂組成物に関するものである。詳しくは、成形加工中の高温の熱履歴に対して安定な塩化ビニル樹脂組成物に関する。

〔従来の技術〕

塩化ビニル樹脂は熱履歴により脱塩酸反応を起し着色現象が顕われる。さらに劣化反応が進むと、物性の低下が見られるようになる。塩化ビニル樹脂組成物の熱安定性が弱いと成形加工中の熱履歴

により経時的に着色が進み、成形品は「色むら」や「焼け」により著しく商品価値を低下させる。

従来よりこれらの熱による変色劣化を防ぐために種々の添加剤が提案され実用化されて来た。周知する如く第IV族元素のすず及び鉛化合物、第II族元素の亜鉛、カドミウム、マグネシウム、カルシウム、バリウムあるいはストロンチウム等のカルボン酸塩、フェノール塩が安定剤として使用されて来た。

以上の化合物のうちカドミウム、鉛化合物は熱安定化効果において非常に優れており、従来実用されていたが、その毒性が強いため使用上厳しい制限があり、他の無毒乃至低毒性の金属、例えば亜鉛やアルカリ土類金属、具体的にはマグネシウム、カルシウム、バリウムおよびストロンチウム等の有機酸塩、無機塩等が代替使用されるが熱安定化効果が、カドミウム、鉛化合物に比べ低いために助安定剤としてエポキシ化合物、多価アルコール、亜リン酸エステル、酸化防止剤、初期着色防止剤等が併用添加され、加熱成形に耐え得る

塩化ビニル樹脂組成物を形成している。成形工程の合理化は加工条件の厳しさを増し、従来の安定剤では、要求される熱安定性を得るに必要な添加部数の増大は避けられず、増量による成形品表面での配合剤のブリード・ブルームの現象や加工性への悪影響が懸念される。

〔発明が解決しようとする課題〕

かかる現状において本発明の解決しようとする課題は、安定剤の添加量の少なくすむ熱安定性の優れた塩化ビニル樹脂組成物を提供するものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者等は、かかる問題を鋭意検討した結果、塩化ビニル樹脂に対して過塩素酸アルミニウムと過塩素酸マグネシウムの混合水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を滴下し反応させ、分別、乾燥して成る過塩素酸内臓ハイドロタルサイト様化合物を添加することにより優れた熱安定性を持つ塩化ビニル樹脂組成物が得られることを見出し本発明を完成させた。

である。

本発明に用いられる過塩素酸内臓ハイドロタルサイト様化合物は次の合成例で示す様な方法で調製することが出来るが、本発明はこの合成例により限定されるものではない。

過塩素酸アルミニウムと過塩素酸マグネシウムの混合水溶液の中に倍モルの水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、攪拌する。反応液のpHを10～10.2に調整し、生成した結晶を濾過、水洗し、70℃で乾燥する。

本発明において必要に応じて他の安定化剤と過塩素酸内臓ハイドロタルサイト様化合物を併用する。

併用する他の安定化剤の例としては周期率第IV族元素のすず化合物、第II族元素の亜鉛、マグネシウム、カルシウム、バリウムあるいはストロンチウム等の化合物あるいはエポキシ化合物、多価アルコール、有機亜リン酸エステル等である。

すず化合物の例としては、すず(II)、モノアルキルすずジアルキルすずのカルボン酸塩、マレ

以下本発明をより詳細に説明する。

本発明で用いられる塩化ビニル樹脂は、塩化ビニルの単独重合体、塩化ビニルを主成分とする共重合体、これらの塩化ビニル重合体の相互の混合体又は上記重合体と他の重合体との混合物等である。具体的にはポリ塩化ビニル、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体、エチレン-塩化ビニル共重合体、プロピレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-塩化ビニルグラフト共重合体、アクリル酸エステル-塩化ビニルグラフト共重合体等であり、塩化ビニルを含まない重合体の例として、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-酸化炭素共重合体、アクリル酸エステル重合体、メタアクリル酸エステル-ブタジエン-スチレングラフト共重合体、あるいは特殊ウレタン樹脂等である。

また、架橋可能なモノマー、例えばアリルアクリレート、アリルメタアクリレート、ジアリルアジペート、ジアリルマレート、ジアリルフタレート等と塩化ビニルと共重合、架橋させた重合体等

イン酸塩、アルキルマレイン酸塩、アラルキルマレイン酸塩、アルキルオキシニルアルキレンメルカプト塩、カルボキシアルキレンメルカプト塩等であり、より具体的にはすず(II)オクトエート、モノブチルスズトリラウレート、ジブチルスズジ(トリデカネート)、ジオクチルスズジラウレート、モノブチルスズトリス(トリデシロキシカルボニルメチレンメルカプタイド)、ジブチルスズビス(3-オクチロキシカルボニルエチレンメルカプタイド)、ジオクチルスズビス(オクチロキシカルボニルメチレンメルカプタイド)、ジブチルスズ3-カルボニルエチレンメルカプタイド等である。

第II族元素の亜鉛、マグネシウム、カルシウム、バリウムあるいはストロンチウム等の化合物の例としてはそれらのカルボン酸塩、フェノール塩、無機塩や複塩であり、カルボン酸塩の例としてはオクチル酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、リシノレイン酸等の脂肪族カルボン酸、または安息香酸、

パラターシャリーブチル安息香酸、m-トルイル酸等の芳香族カルボン酸との塩であり、フェノール塩の例としてはフェノール、ジメチルフェノール、ターシャリーブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ジノニルフェノール等との塩が上げられる。また無機塩や複塩の例としては、塩基性炭酸塩、塩基性ケイ酸塩、ハイドロタルサイト類、ゼオライト類等が上げられる。

本発明に用いられるエポキシ化合物としては、オキシラン酸素を構造中に持つ化合物で、窒素を含有しないものが好ましい。例えば動植物不飽和油脂のエポキシ化物、不飽和脂肪酸エステルのエポキシ化物、芳香族及び脂肪族のグリシジルエーテルあるいは不飽和脂環化合物のエポキシ化物等である。動植物不飽和油脂のエポキシ化物としては、エポキシ化亜麻仁油等であり、不飽和脂肪酸エステルのエポキシ化物としては、エポキシ化ステアリン酸オクチルエステル、エポキシ化ステアリン酸ブチルエステル等である。芳香族のグリシ

ジエーテルとしては、フェノール、p-第三級ブチルフェノール、o-フェニルフェノール、レゾルシン、クレゾールノボラック、ビスフェノールA、ビスフェノールF等のフェノール化合物のグリシジエーテルである。脂肪族のグリシジエーテルとしてはジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビタン、マンニット等のポリオールのグリシジエーテルである。不飽和脂環化合物のエポキシ化物の例としては3, 4-エポキシヘキサヒドロフタル酸ジステアリル、3, 4-エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ2-エチルヘキシル、3, 4-エポキシヘキサヒドロフタル酸ビス(9', 10'-エポキシオクタデシル)、3, 4-エポキシクロヘキシルメチルー3, 4-エポキシクロヘキサンカルボキシレート、エチレングリコールビス(3, 4-エポキシクロヘキサカルボキシレート)、リモネンジエポキ

サド等が上げられる。

多価アルコールの例としては、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ジグリセリン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、多縮合ペンタエリスリトール、マンニット、ソルビット、ジグリセリンモノアセテート、ジグリセリンアジベート、トリメチロールプロパンジメチロールプロピオネート、ジトリメチロールプロパンアセテート、ペンタエリスリトールアジベート、ペンタエリスリトールステアレート、ジペンタエリスリトールアセテート、ジペンタエリスリトールステアレート、ジペンタエリスリトールアジベート、ジペンタエリスリトールフタレート、マンニットアセテート、ソルビットアセテート等である。

本発明に用いられる有機亜リン酸エステル例としては、トリフェニルホスファイト、トリフェニルホスファイト、ジフェニルホスファイト、ジフェニルホスファイト、フェニルジフェニルホスファイト、ト

リデシルホスファイト、トリス(2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリブチルホスファイト、ジフェニルブトキシエトキシエチルホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、4, 4'-イソプロピリデンジフェニルテトラアルキル(C₁₂~C₁₅)ホスファイト等がある。

本発明に係る塩化ビニル樹脂組成物は、その使用目的に応じた量の可塑剤、高級脂肪酸及びそのエステル、あるいは金属塩を含む滑剤、防曇剤、高分子改質剤、高分子加工助剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、粘着防止剤、難燃剤、帯電防止剤、着色剤等が併用される。

本発明で用うる可塑剤は、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、セバチン酸、アゼライン酸、マレイン酸、リンゴ酸、酒石酸、マロン酸等の2価乃至4価のカルボン酸より選ばれた1種または2種以上のカルボン酸と1個乃至2個の水酸基を持つアルコールとのエステル、1価乃至4価のフェノールあるいはアルコールより選ばれ

た1種乃至3種とリン酸とよりなる有機リン酸エステル、塩素化パラフィン等である。

より具体的に記せばカルボン酸とアルコールとのエステルの例としては、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジセチルフタレート、ジイソドデシルフタレート、ジトリデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジメチルアジベート、ジエチルフタレートアジベート、ジブチルアジベート、ジオクチルアジベート、ジセチルアジベート、ジイソノニルアジベート、ジイソデシルアジベート、ジブチルセバケート、ジオクチルセバケート、ジメチルアゼレート、ジブチルアゼレート、ジオクチルアゼレート、ジブチルマロネート、ジオクチルマロネート、ジブチルタータレート、ジオクチルタータレート、ジブチルマレート、ジオクチルマレート、トリブチルシトレート、トリオクチルシトレート、トリブチルシトレートアセテート、トリオクチルシトレートアセテート、トリオクチルトリメリテート、テトラオクチルピロ

メリテート、エチレングリコールとアジピン酸とのポリエステル、プロピレングリコールとアジピン酸とのポリエステル、プロピレングリコールとアジピン酸、テレフタル酸のポリエステル、リン酸のエステルとしてはトリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリスイソプロベニルホスフェート、ビス〔〔ビス(モノ、ジ)メチルフェノキシ〕フェニル〕プロパン、トリス1, 2-ジクロロプロビルホスフェイト、塩素化率の異なる各種塩素化パラフィン等である。

〔実施例〕

本発明の優れた効果について実施例をもって説明するが本発明は以下に示す実施例によって限定されるものではない。

実施例1

塩化ビニル樹脂(スミリット® SX-11F: 住友化学工業㈱製) 100重量部、ジオクチルフタレート60重量部、エポキシ化大豆油4重量部に第1表の安定化剤を加え混合後160℃

に加熱したテスト用6インチ2本ロールにて4分間混練、圧延しシートを作製した。このシートを細片とし試験管に入れ、グリセリンを湿らせたコンゴレッド試験紙を脱脂綿で保持し蓋をし、190℃に加熱したオイルバスに浸し脱塩酸によるコンゴレッド試験紙が青変を開始するまでの時間を測定した。(JIS K-6723に示された方法に準じた)

このフィルムのギヤーオープン中での熱による着色を20分経過後の色調をもって評価した。その結果を第1表に示した。

実施例2

プロピレン-塩化ビニル共重合樹脂(ソナーOV-3: サンアロー化学㈱製) 100重量部、ステアリン酸亜鉛0.9重量部、ステアリン酸バリウム0.45重量部、ジペンタエリスリトールアジベート0.25重量部、ハイドロタルサイト(アルカマイザー№1: 協和化学工業㈱製) 1.8重量部に第2表の安定化剤を加え140℃でホットブレンダーしたパウダーコンバ

ウンドを作り、その一部を195℃に加熱したテスト用6インチ2本ロールにて5分間混練、圧延しシートを作製した。このシートを細片とする。パウダーコンバウンドとこの細片を試料として実施例1のコンゴレッド試験を行なった。190℃におけるコンゴレッド試験紙の青変までの時間を第2表に示した。

実施例3

塩化ビニル樹脂(ゼオン103EP-8: 日本ゼオン㈱製) 100重量部、MBS樹脂強化剤(カネエースB-12: 藤沢化学工業㈱製) 5重量部、エポキシ化大豆油3重量部、ローダミン系顔料(スカーレットVC-1000: 住化カラー㈱製) 2重量部、チタン白(TR-550: 富士チタン工業㈱製) 0.4重量部、滑剤(LX-3A-6: 共同薬品㈱製) 1.0重量部に第3表の安定化剤を加えて混合し180℃に加熱したテスト用6インチロールにて混練し、シートとし、さらに185℃に加熱せるテスト用8インチロールにて混練を続け3

分毎に試料を切り出し、その色調、表面の艶、
ロール面への粘着を観察し熱劣化の程度とした。
結果を第3表に示した。

実施例 4

塩化ビニル樹脂（デンカビニル SH-170：
電気化学工業製）100重量部、ポリウレタ
ン樹脂（パンデックス J-5880：大日本イ
ンキ化学工業製）5重量部、ジイソオクチル
フタレート120重量部、炭酸カルシウム（ホ
ワイトン SB：白石カルシウム工業製）10
重量部に第4表の安定化剤を加え混合し160
℃に加熱したテスト用6インチロールで、湿練、
圧延しシートとし、190℃および110℃の
ギヤーオープンで加熱し、その色調の変化を調
べた。結果を第4表に示した。

〔発明の効果〕

本発明の過塩素酸内鹽ハイドロタルサイト様化
合物を用いた塩化ビニル樹脂組成物は従来の組成
物に比べて同等の熱安定性を得るのに安定化剤の
添加量を減ずることができた。

第 1 表

安定化剤	比較例 1	本発明例 1	本発明例 2	比較例 2	本発明例 3	本発明例 4
過塩素酸内鹽ハイドロ タルサイト様化合物	0	0.75	1.5	0	0.75	1.5
パラ第三級ブチル 安息香酸バリウム	1.5	0.75	0	1.5	0.75	0
オクチル酸亜鉛	0	0	0	0.35	0.35	0.35
190℃コンゴーレッド 試験においてコンゴー レッド試験紙黄変時間 (分、秒)	11, 30	19, 00	18, 00	16, 30	21, 30	28, 30
190℃ギヤーオープン 中での20分処理後の 色調	茶褐色	淡黄色	淡黄色	微黄色	無色	無色

表中の安定化剤欄中の数字は重量部を示す。

第 2 表

安定化剤	比較例 3	比較例 4	比較例 5	本発明例 5	本発明例 6
過塩素酸内鹽ハイドロ タルサイト様化合物	0	0	0	0.1	0.2
過塩素酸処理 ハイドロタルサイト	0	0.2	0	0	0
ハイドロタルサイト	0.2	0	0.18	0	0
過塩素酸バリウム	0	0	0.02	0	0
パウダーコンパウンドの コンゴレッド試験(分)	18	20	19	30	35
シートの細片による コンゴレッド試験(分)	45	48	47	55	60

表中の安定化剤欄中の数字は重量部を示す。

第 3 表

安定化剤	比較例 6	比較例 7	本発明例 7	本発明例 8
過塩素酸内鹽ハイドロ タルサイト様化合物	0	0	1.0	0.8
過塩素酸バリウム	0	1.0	0	0
K V - 6 7 M - 1 ¹⁾	2.0	2.0	2.0	1.8
ロール混練で濃色化 までの時間(分)	10	35	45	38
艶の低下までの時間(分)	5	20	30	25
ロールへの粘着時間(分)	20	40	60	50

表中の安定化剤の欄の数字は重量部を示す。

1) バリウム・亜鉛系複合安定剤：共同商品特許

第 4 表

安定化剤	比較例 8	本発明例 9	本発明例 10
過塩素酸内鹽ハイドロ タルサイト様化合物	0	0.1	0.1
K V - 6 9 J - 5 ²⁾	3.0	3.0	2.5
190℃における ギヤーオープン試験 黒化時間(分)	90	130	115
110℃における ギヤーオープン試験 300時間の色調	濃褐色	淡黄色	淡黄色

表中の安定化剤の量の数字は重量部を示す。

²⁾ バリウム・亜鉛系複合安定剤：共同薬品製